

## 毛萼鞘蕊花甲素的结构

李朝明 张桂华\* 林中文 郑惠兰 孙汉董

(中国科学院昆明植物研究所植物化学开放实验室, 昆明 650204)

**摘要** 从毛萼鞘蕊花 (*Coleus esquirolii* (Lévl.) Dunn.) 的茎、叶中分离鉴定了一个新的二萜化合物, 毛萼鞘蕊花甲素 (对映-17-乙酰氧基-贝壳杉烷-16 $\beta$ -醇) (1), 和三个已知化合物, 对映-贝壳杉烷-16 $\beta$ , 17-二醇 (2), 齐墩果酸和 $\beta$ -谷甾醇。

**关键词** 毛萼鞘蕊花; 二萜化合物; 毛萼鞘蕊花甲素

## THE STRUCTURE OF ESQUIROLIN A

LI Chao-Ming, ZHANG Gui-Hua, LIN Zhong-Wen

ZHENG, Hui-Lan, SUN Han-Dong

(Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Academia Sinica, Kunming 650204)

**Abstract** A new diterpenoid named as esquirolin A (1) together with three known compounds, ent-kauran-16 $\beta$ , 17-diol (2), oleanolic acid and  $\beta$ -sitosterol have been isolated from the petroleum ether extract of *Coleus esquirolii* (Lévl) Dunn, by column chromatography on silica gel. The structure of esquirolin A (1) was elucidated as ent-17-acetoxy-kauran-16 $\beta$ -ol by spectroscopic methods.

**Key words** *Coleus esquirolii*; Diterpenoid; Esquirolin A

我国产唇形科鞘蕊花属植物共有 6 种, 其中多数为中草药。毛萼鞘蕊花 (*Coleus esquirolii* (Lévl.) Dunn.), 俗名: 岩紫苏, 红靛, 地草果, 为多年生草本植物, 我国台湾、贵州、云南等省有分布。有散寒解表, 祛痰止咳之功效。民间用于治疗风湿关节炎, 感冒, 肺结核咳嗽、咯血, 肺浓疡, 神经衰弱和止血接骨等<sup>[1]</sup>。化学成分未见报道。

我们将毛萼鞘蕊花茎、叶的乙醇提取物用水混悬后以石油醚萃取, 脱色, 经硅胶柱层析分离, 得到一个新的对映-贝壳杉烷型二萜, 命名为毛萼鞘蕊花甲素 (esquirolin A) (1) 和三个已知化合物, 对映-贝壳杉烷-16 $\beta$ , 17-二醇 (ent-kauran-16 $\beta$ , 17-diol)

(2),  $\beta$ -谷甾醇 ( $\beta$ -sitosterol)<sup>[2]</sup>, 和齐墩果酸 (oleanolic acid)<sup>[3]</sup>。

毛萼鞘蕊花甲素 (esquirolin A) (1): 白色针状结晶,  $C_{22}H_{36}O_3$ , mp 147—148°C,  $[\alpha]_D^{25} + 483.3^\circ$  (c 0.06,  $CHCl_3$ ); 无紫外吸收; IR  $\nu_{max}^{KBr} cm^{-1}$ : 3470 (OH), 1720 (OAc);  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ) 谱 (见表 2) 呈现三个叔甲基  $\delta$  0.80, 0.85, 1.01 (各 3H, s, 18, 19, 20- $CH_3$ ) 和一个乙酰氧基  $\delta$  2.09 (3H, s, OAc) 的单峰讯号和一个伯乙酰氧基的偕二氢讯号  $\delta$  4.22 (2H, s),  $^{13}C$  NMR 数据 (表 1), 提示该化合物与对映-贝壳杉烷-16 $\beta$ , 17-二醇 (2) 结构相似。二者的区别仅在于 1 比 2 少一个羟基, 而多一个乙酰氧基, 而且在它们的  $^1H$  NMR 谱中观察到 1 的 17- $H_2$  质子 ( $\delta$  4.22ppm) 比 2 的 17- $H_2$  质子 ( $\delta$  4.05ppm) 向低磁场位移了 0.17ppm, 说明化合物 1 分子中唯一的 OAc 可能是连接于 C-17 位上。因为在分子中只有因 OAc 的去屏蔽作用才会使化合物的 17- $H_2$  质子明显低场位移, 另外在  $^{13}C$  NMR 谱中, 1 的 C-17 ( $\delta$  68.6ppm) 较 2 向低磁场位移 2.2ppm, 而 C-16 ( $\delta$  79.9ppm) 则较 2 向高磁场位移了 1.6ppm, 这是由于化合物 1 中 17-OAc 的  $\alpha$  低场效应和  $\beta$  高场效应所致, 这就进一步证明化合物 1 的 OAc 是连接于 C-17 位上, 从而推测该化合物的结构为: 对映-17-乙酰氧基-贝壳杉烷-16 $\beta$ -醇 (ent-17-acetoxy-kauran-16 $\beta$ -ol) (1), 即为化合物 2 的单乙酰酯。

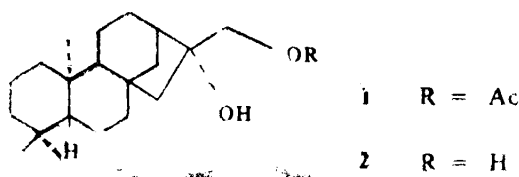


表 1 化合物 1 和 2 的  $^{13}C$  NMR 化学位移值

Table 1  $^{13}C$  NMR data of 1 (in  $CDCl_3$ ) and 2 (in  $C_5D_5N$ )

| C  | 1       | 2       | C   | 1       | 2       |
|----|---------|---------|-----|---------|---------|
| 1  | 41.9(t) | 43.3(t) | 11  | 18.6(t) | 18.9(t) |
| 2  | 18.2(t) | 18.7(t) | 12  | 26.3(t) | 26.8(t) |
| 3  | 42.1(t) | 42.5(t) | 13  | 46.1(d) | 46.0(d) |
| 4  | 33.2(s) | 33.3(s) | 14  | 40.3(t) | 40.5(t) |
| 5  | 56.2(d) | 56.3(d) | 15  | 53.2(t) | 54.0(t) |
| 6  | 20.5(t) | 20.8(t) | 16  | 79.9(s) | 81.5(s) |
| 7  | 37.2(t) | 37.7(t) | 17  | 68.6(t) | 66.4(t) |
| 8  | 44.8(s) | 44.8(s) | 18  | 33.6(q) | 33.7(q) |
| 9  | 56.7(d) | 57.1(d) | 19  | 21.6(q) | 21.7(q) |
| 10 | 39.4(s) | 39.6(s) | 20  | 17.8(q) | 18.0(q) |
|    |         |         | OAc | 171.0   |         |

表 2 化合物 1 和 2 的  $^1H$  NMR 化学位移值

Table 2  $^1H$  NMR data of 1 (in  $CDCl_3$ ) and 2 (in  $C_5D_5N$ )

|            | 1           | 2                              |
|------------|-------------|--------------------------------|
| -OH        |             | 6.14(1H, br. s)                |
|            |             | 5.22(1H, br. s)                |
| 17- $H_2$  | 4.22(2H, s) | 4.13, 4.05(各 1H, d, J = 10 Hz) |
| 13-H       |             | 2.44(1H, s)                    |
| OAc        | 2.09(3H, s) |                                |
| 18- $CH_3$ | 0.85(3H, s) | 0.83(3H, s)                    |
| 19- $CH_3$ | 0.80(3H, s) | 0.79(3H, s)                    |
| 20- $CH_3$ | 1.01(3H, s) | 0.98(3H, s)                    |

## 实 验 部 分

熔点用Kofler显微测熔仪, 温度未经校正; 紫外光谱用UV-210A型仪测定; 红外光谱用PE-577型分光光度计测定, KBr压片; 核磁共振谱用AM-400型波谱仪测定, 以 $C_5D_5N$ ,  $CDCl_3$ 为溶剂, TMS为内标; 质谱用Finnigan-4510型质谱仪测定。样品采自西双版纳, 全部光谱数据由本室物理分析仪器组测定。

经风干粉碎的6 kg毛萼鞘蕊花茎、叶样品用乙醇回流提取, 回收乙醇, 浓缩液加适量水调匀, 用石油醚萃取, 得提取物132g, 溶于4000ml乙醇, 用40g活性炭脱色、过滤, 回收溶剂得100g石油醚提取物。该提取物经硅胶柱层析, 用不同比例的乙酸乙酯-石油醚梯度洗脱。于10%乙酸乙酯-石油醚流分中得到2.7g  $\beta$ -谷甾醇; 15%的乙酸乙酯-石油醚流分中得到30mg齐墩果酸和430mg的毛萼鞘蕊花甲素; 35%的乙酸乙酯-石油醚流分中得到650mg对映-贝壳杉烷-16 $\beta$ , 17-二醇。

毛萼鞘蕊花甲素(1):  $C_{22}H_{36}O_3$ , IR  $\nu_{max}^{KBr}$   $cm^{-1}$ : 3480, 3470(OH), 1720(OAc), 1380, 1360, 1170, 1110, 1040, MS  $m/e$ : 348 ( $M^+$ ), 330, 315, 288, 275, 257, 245, 232, 201, 173, 159, 147, 133, 121, 109, 95, 81, 69, 55, 43 (基峰)。

## 参 考 文 献

- 1 江苏植物所等编著. 新华本草纲要 (第一册). 上海: 上海科技出版社, 1988: 438
- 2 孙汉董, 林中文, 沈佩琼. 云南植物研究 1987; 9(2): 247—252
- 3 Tori K, Seo S, Shimaoka A et al. *Tetrahedron Letters* 1974; 48: 4227—4230